

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-202432

(43)Date of publication of application : 04.08.1995

(51)Int.Cl. H05K 3/46  
 H05K 3/28  
 H05K 3/40

(21)Application number : 05-337159

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 28.12.1993

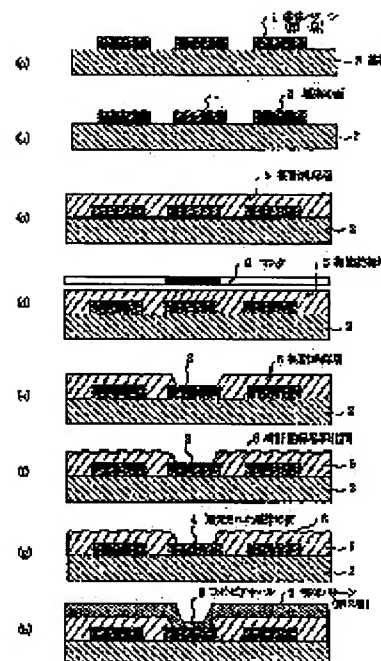
(72)Inventor : HIROZAWA KOICHI

### (54) PRODUCTION OF PRINTED WIRING BOARD

#### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To enhance adhesion between a conductor circuit and resin while preventing the pickling phenomenon around a photo via hole in a PWB employing a build-up method.

**CONSTITUTION:** The method for producing a printed wiring board comprises a step for dyeing a conductor pattern 1 black, a step for coating a substrate 2 dyed black with a photosensitive resin insulating layer 5, a step for exposing the resin insulating layer 5 through a mask and developing to form an insulating layer pattern, a step for roughening the resin insulating layer 5 with a mixed aqueous solution of chromic acid and sulfuric acid, a step for reducing the substrate, and a step for plating the substrate.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 14.03.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2694802

[Date of registration] 12.09.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of registration of appeal] 12.09.1997

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-202432

(43) 公開日 平成7年(1995)8月4日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 5 K	3/46	E 6921-4E		
		N 6921-4E		
	3/28	D		
	3/40	A 7511-4E		

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平5-337159

(22) 出願日 平成5年(1993)12月28日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72) 発明者 廣澤 孝一

東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株式会社内

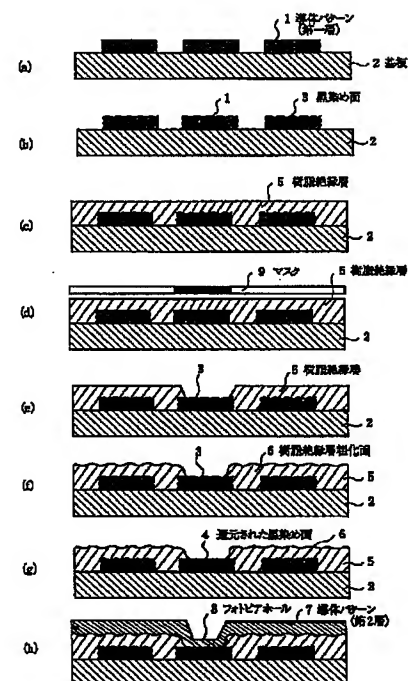
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 ビルドアップ工法を使用するPWBにおいて、フォトビアホール周辺に発生するピンクリング現象を防止しながら、導体回路と樹脂の密着力を向上する。

【構成】 導体パターン1を黒染する工程と、黒染めした基板2に感光性樹脂絶縁層5を塗布する工程と、その樹脂絶縁層5にマスクを介して露光現像し絶縁層パターンを形成する工程と、その樹脂絶縁層5をクロム酸・硫酸の混合水溶液で粗化する工程と、その基板を還元処理する工程と、その基板をめっきする工程を持つことを特徴とする、プリント配線板の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 耐熱性樹脂により絶縁された 2 層以上の導体層間を電氣的に接続するビアホールを有するプリント配線板の製造方法において第一層の回路を形成する工程と、前記第一層の回路表面を粗化する工程と、前記第一層の回路上に部分的に開孔部を有するように耐熱性樹脂絶縁層を形成する工程と、前記絶縁層を粗化する工程と、前記開孔部にある第一層の回路を還元処理する工程と、前記還元処理した後にめっきを行う工程とを有することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 2】 耐熱性樹脂により絶縁された 2 層以上の導体層間を電氣的に接続するビアホールをするプリント配線板の製造方法において、第一層の回路を形成する工程と前記第一層の回路表面を粗化する工程と、前記第一層の回路上に部分的に開孔部を有するように耐熱性樹脂絶縁層を形成する工程と、前記開孔部にある第一層の回路を還元処理する工程と、前記絶縁層を粗化する工程と、前記粗化後にめっきを行う工程とを有することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項 3】 第一層回路の粗化方法として過硫酸カリウムと水酸化ナトリウムにより表面を酸化する方法を使用する請求項 1 および 2 に記載のプリント配線板の製造方法。

【請求項 4】 第一層回路の粗化方法として次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムにより表面を酸化する方法を使用する請求項 1 および 2 に記載のプリント配線板の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、プリント配線板（以下 PWB と称する）の製造方法に関し、特に内層回路と絶縁層を逐時的に形成する方法（いわゆるビルドアップ工法）を用いてビアホールを形成する PWB の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のビルドアップ工法を用いたビアホール（フォトビアホールと称する）PWB の製造方法には、特開平 3-3297 号公報などがある。以下、従来技術について図面を参照して説明する。

【0003】図 3（a）～（e）は従来技術によるビルドアップ公報を用いた PWB の製造工程を示した PWB の部分断面図である。あらかじめ基板 2 上に導体パターン（第一層）1 をドライフィルムを用いた塩化等 2 鉄などのエッチング等の公知の方法で形成しておく。（図 3（a））

通常この導体パターン（第一層）は銅箔を用いて作成するのが一般的である。この導体パターン（第一層）1 とその上部に後工程で塗布する樹脂との接着力を強化するため、その導体パターン（第一層）1 の表面を粗化することが多い。

【0004】導体パターンの表面の粗化に最も一般的に使用される方法には、黒色酸化銅の針状結晶を化学的に成長させ、表面積の拡大とポーラスによるアンカー効果により密着力を向上させる方法（以下この方法を黒染めと称する）がある。

【0005】黒染めにより導体パターン（第一層）1 の表面には酸化銅の細り凹凸結晶が形成される。この凹凸結晶のポーラスによるアンカー効果と表面積拡大の効果により接着力が非常に大きくなる。（図 3（b））

10 次いで感光性を有するエポキシ樹脂としてたとえばチバガイギー社のプロヒマー #52 等の樹脂を塗布し、マスクを介して絶縁層パターンを形成する。このときさらに上部の層へ接続する部分は露出させておく。

【0006】次いで加熱効果させて樹脂絶縁層 5 を形成する。（図 3（c））

さらに、導体パターン（第二層）となるめっき層を形成し、樹脂絶縁層との密着力を向上させるためにこの樹脂絶縁層 5 の表面をクロム酸と硫酸の水溶液あるいは化マンガン酸と水酸化ナトリウムの水溶液により粗化（この粗化を黒染めなどの粗化と区別するため絶縁層粗化と称する）。（図 3（d））

さらに、これに公知の方法により無電解および電解めっきにより導体パターン（第二層）を形成する。上述の樹脂上の露出した部分によりフォトビアホール 8 が形成され、第一層と第二層が接続される。（図 3（e））

さらに、上述の導体パターン（第二層）の樹脂への密着力と導体パターン（第一層）の接着力との両方を高めるために特開平 3-3297 号公報に示される方法もある。

30 【0007】この方法によれば、あらかじめ導体パターン（第 1 層）1 上にドライフィルム等のマスクを配置しておき、フォトビアホール 8 となる部分には黒染めなど粗化処理を施さない方法が示されている。特開平 3-3297 号公報によればあらかじめ導体パターンを黒染め等の粗化処理する前にドライフィルム等のレジストでフォトビアホール予定位置にマスクを形成する。

【0008】その後粗化処理を実施するのでドライフィルムでマスクされ、その下部は粗化されない状態となる。この後、ドライフィルムを除去し、樹脂を塗布し硬化する。このときフォトビアホール予定位置を露出させる。さらに絶縁層となる樹脂の絶縁層粗化を上述のクロム酸と硫酸の水溶液などの公知の処理で行う。さらに銅めっきを無電解及び電解の方法にて施し、第二層となる導体パターンを形成する。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】この従来の一般的なビルドアップ工法による PWB の工法には次のような問題点があった。

50 【0010】①一般に黒染め等の粗化処理は、酸性溶液により黒色酸化銅が溶解するピンクリングまたはハロー

という不具合を生じる。このピンリングがフォトビアホール周囲に生じた場合樹脂絶縁層と導体パターンの接着面に存在する酸化銅がおかされることによりフォトビアホール周辺の樹脂絶縁層の剥離等をひきおこす。

【0011】②あらかじめ還元処理等の方法で黒染め面を酸化銅→亜酸化銅（一部は銅）へ変化させておく方法はあるが、これによりフォトビア以外の回路パターンと樹脂絶縁層との接着強度も低下する。

【0012】③さらに酸化銅が露出した状態でめっきを施すと、めっき速度及びめっきの接着性ともに低下するので、フォトビアホール内で下層の導電パターンと上層の導電パターンとの剥離が生じやすい。

【0013】④特開平3-3297号公報の方法を用いれば、上述の②、③の問題点は改良できるが、①の問題点についてはドライフィルムのマスクとフォトビアホールの形を完全に一致させることは（位置合わせを含む）非常に難しく、ほとんど効果が無い。

【0014】⑤まためっきの密着性向上などのために施される樹脂絶縁層の粗化には一般的に強力な酸化剤が用いられる。従って、導体パターンを形成する金属が極めて酸化されやすい場合、一度還元処理を施した導体パターンが絶縁層粗化により再度酸化され還元処理が所望する効果を発生しないという問題もあった。

【0015】

【課題を解決するための手段】本発明によれば下記のような内容を有するプリント配線板の製造方法を得る。

【0016】（イ）耐熱性樹脂により絶縁された2層以上の導体層間を電気的に接続するバイアホールを有するプリント配線板の製造方法において第一層の回路を形成する工程と、第一層の回路表面を粗化する工程と、第一層の回路上に部分的に開孔部を有するように耐熱性樹脂絶縁層を形成する工程と、絶縁層を粗化する工程と、開孔部にある第一層の回路を還元処理する工程と、還元処理した後にめっきを行う工程とを有することを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【0017】（ロ）耐熱性樹脂により絶縁された2層以上の導体層間を電気的に接続するバイアホールをするプリント配線板の製造方法において、第一層の回路を形成する工程と、第一層の回路表面を粗化する工程と、第一層の回路上に部分的に開孔部を有するように耐熱性樹脂絶縁層を形成する工程と、開孔部にある第一層の回路を還元処理する工程と、絶縁層を粗化する工程と、前記粗化後にめっきを行う工程とを有することを特徴とするプ

リント配線板の製造方法。

【0018】（ハ）第一層回路の粗化方法として過硫酸カリウムと水酸化ナトリウムにより表面を酸化する方法を使用する（イ）、（ロ）、（ハ）に記載のプリント配線板の製造方法。

【0019】（ニ）第一層回路の粗化方法として次亜塩素酸ナトリウムと水酸化ナトリウムにより表面を酸化する方法を使用する（イ）、（ロ）に記載のプリント配線板の製造方法。

【0020】

【作用】本発明では、次の3つの状況を実現できる。

【0021】①フォトビアホールとして上部の層（第一層と第二層のように）接続しない回路等については、接着力向上のため黒染等の粗化処理を行ってある。

【0022】②フォトビアホールとなる部分については樹脂との接点部分を含めて酸化銅から亜酸化銅あるいは、単に銅への還元がなされめっき時のピンリングとそれによる剥離を防止する。

【0023】③①、②を実施するために特別なマスク等を実施しない。

【0024】④また必要に応じて実施される他の酸化処理により影響を受けていく。

【0025】

【実施例】次に本発明の2実施例について図面を参照して説明する。

【0026】図1（a）～（h）は本発明の第1の実施例を示す部分断面図である。

【0027】本発明を実施例・適用する前にすでに複数の層が公知あるいは本発明により形成されているも何ら問題は無い。本実施例では2層からなるPWBについて説明する。

【0028】片面に12μの銅箔を施した厚さ1.6mmのガラスエポキシ基材にドライフィルム（たとえばDupont社のリストンなど）を用いてマスクパターンを形成し、塩化第2銅のエッチング液によりエッチングして銅体パターン（第一層）1を有する基板2を形成する。（図1（a））

次にこの基板2を下記の方法により全面に黒染めを行う。（ただし、黒染の方法は他の公知の方法で行っても良いことはもちろんである。）

【0029】

【表1】

## 黒染め工程の処理

工程	処理	温度	時間
1 クリーニング	アルカリクリーナー	60～70℃	4～6分
2 温水洗	温	40～50℃	1～3分
3 水洗	水	室温	6分
4 マイクロエッチング	過酸化水素水）混合 硫酸 水溶液	35℃	1～2分
5 水洗	水	室温	1～2分
6 希硫酸洗	10%硫酸水溶液	室温	1～2分
7 水洗		室温	1～2分
8 オキシサイト処理	次亜塩素酸）混合 水酸化ナトリウム 水溶液	70℃	5分
9 水洗	水	室温	5分
10 乾燥	熱風	80～90℃	8～10分

【0030】この黒染め工程により導体パターン（第一層）1に細い酸化銅の針状結晶が形成されることにより、密着力が向上する。効果は処理の条件にもよるが一般に全く黒染めをしない場合は、 $0.5\text{ kg/cm}^2$  以下の密着力が普通であるが、黒染めにより $1.0\text{ kg/cm}^2$  以上に変化するのが一般的である。（図1（b））

次いで基板2上にエポキシ樹脂を主成分とした感光性樹脂（たとえばチバガイギー社のプロビア#52）を基材状で $50\mu$ の厚さになるように塗布し、仮乾燥させる。図1（c）この後マスクを用いて3000mJ程度の露光を行って所望のパターンを感光性樹脂上に焼きつける。（図1（d））

焼きつけた基板2を現像液（マイクロヘキセノン、メチルセルソルブ、ガニマーブチルラクタンの混合物）たとえば同じくチバガイギー社のDY-90により接液時間1分～5分で現像し、導体パターン第一層と第二層接線用ビアホール用の穴（径 $200\mu$ 程度）を形成する。このとき、ビアホールの予定位置には黒染め面3が露出する。（図1（e））

次に、1Nクロム酸、1N硫酸の（1：1）水溶液により樹脂絶縁層を絶縁層粗化する。この処理により樹脂絶縁層5上は粗化をされ、小さい凹凸、ポーラスを持った樹脂絶縁層粗化面6が出現する。

【0031】このとき露出している黒染め面も酸化されるがもともと酸化銅の黒染め面であるため特に問題とならない。

【0032】次に基板2をジメチルマジンボランの10%（重量%）水溶液に入れ露出している黒染め面を還元処理する。このとき、すでに他の回路等は樹脂の下になっているため、当然還元されない。露出している部分、すなわちフォトビアホールになるポイントのみ還元される。予定のポイントのみ還元処理され、完全された黒染

め面4が出来る。（図1（g））

この基板2にEDTAを錯化剤としてホルマリンで還元する化学銅めっきおよび硫酸銅を主成分とする電解銅めっきを施して、導体パターン（第二層）7及びフォトビアホール8を形成する。前の工程でめっきと接触する部分には還元処理を施しているの、塩酸等によるアタックを受けてもピンクリング・剥離等は発生しない。（図1（h））

樹脂の絶縁層を粗化する液が銅、ならびに亜酸化銅にあまり影響を与えない場合は、樹脂の粗化に先だって還元処理を実施することができる。

【0033】図2（a）～（h）は、本発明の第2の実施例を示す部分断面図である。もちろん本発明を実施・適用する前にすでに複数の層が公知あるいは本発明により形成されていても何ら問題は無い。本実施例では2層からなるPWBについて説明する。

【0034】片面に $12\mu$ の銅箔を施した厚さ $1.6\text{ mm}$ のガラスエポキシ基材にドライフィルム（たとえばDupont社のリストンなど）を用いてマスクパターンを形成し、塩化第2銅のエッチング液によりエッチングして銅体パターン（第一層）1を有する基板2を形成する。（図2（a））

次にこの基板2を前述した表1の方法により全面に黒染めを行う。（ただし、黒染めの方法は他の公知の方法で行っても良いことはもちろんである。）

この黒染め工程により導体パターン（第一層）1に細い酸化銅の針状結晶が形成されることにより、密着力が向上する。効果は処理の条件にもよるが一般に全く黒染めをしない場合は、 $0.5\text{ kg/cm}^2$  以下の密着力が普通であるが、黒染めにより $1.0\text{ kg/cm}^2$  以上に変化するのが一般的である。（図2（b））

次いで基板2上にエポキシ樹脂を主成分とした感光性樹脂（たとえばチバガイギー社のプロビア#52）を基材

状で50 $\mu$ の厚さになるように塗布し、仮乾燥させる。  
図2(c)この後マスクを用いて3000mJ程度の露光を行って所望のパターンを感光性樹脂上に焼きつける。(図2(d))

焼きつけた基板2を現像液(マイクロヘキセノン、メチルセルソルブ、ガニマープチルラクタンの混合物)たとえば同じくチバガイギー社のDY-90により接液時間1分~5分で現像し、導体パターン第一層と第二層接線用ビアホール用の穴(径200 $\mu$ 程度)を形成する。このとき、ビアホールの予定位置には黒染め面3が露出する。(図2(e))

次に基板2をジメチルアミンボランの10%水溶液に入れ、露出している黒染め面を還元処理する。このとき、すでに他の回路等は樹脂の下になっているため、当然還元されない。露出している部分、すなわちフォトビアホールになる部分のみ還元され、還元わた黒染め面4が出来る。(図2(f))

次に2N過マンガン酸カリウム、2N水酸化ナトリウム(1-1)混合水溶液により樹脂絶縁層5を粗化する。この処理により樹脂絶縁層5は粗化され、小さい凹凸ポアラスを持った樹脂絶縁層粗化面6が出現する。(図2(g))

この基板2にEDTAを錯化剤としてホルマリンで還元する化学銅めっきおよび硫酸銅を主成分とする電解銅めっきを施して導体パターン(第二層)7及びフォトビアホール8を形成する。前の工程でめっきと接触する部分には還元処理を施しているため塩酸等によるアタックを受けてもピンクリング・剥離等は発生しない。(図2

(h))

【発明の効果】以上説明したように本発明は、フォトビアホールとして使用しない回路等を樹脂絶縁層を施した後に行うため、下記のような効果を有する。

【0035】(1)樹脂と導体パターンの密着強度を下げることなく、フォトビアホール周囲に発生するピンクリングの発生を防止できる。

【0036】(2)同時にフォトビアホールそのものの信頼性をそこなうことが無い。

【0037】(3)(1),(2)を実現するために特別のマスク等を必要としない。

【0038】(4)工程がシンプルでよぶんな工数も発生しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の部分断面図。

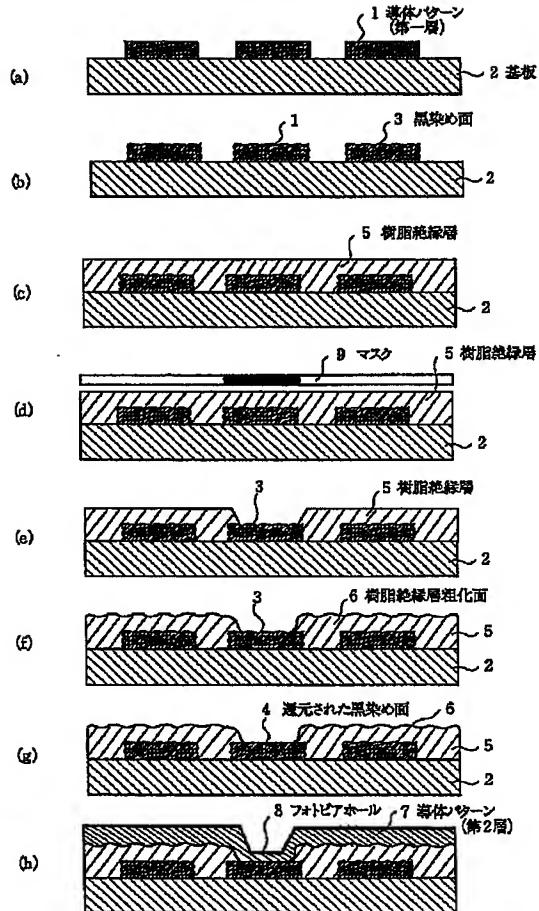
【図2】本発明の他の実施例の部分断面図。

【図3】従来工法によるビルドアップPWBの部分断面図。

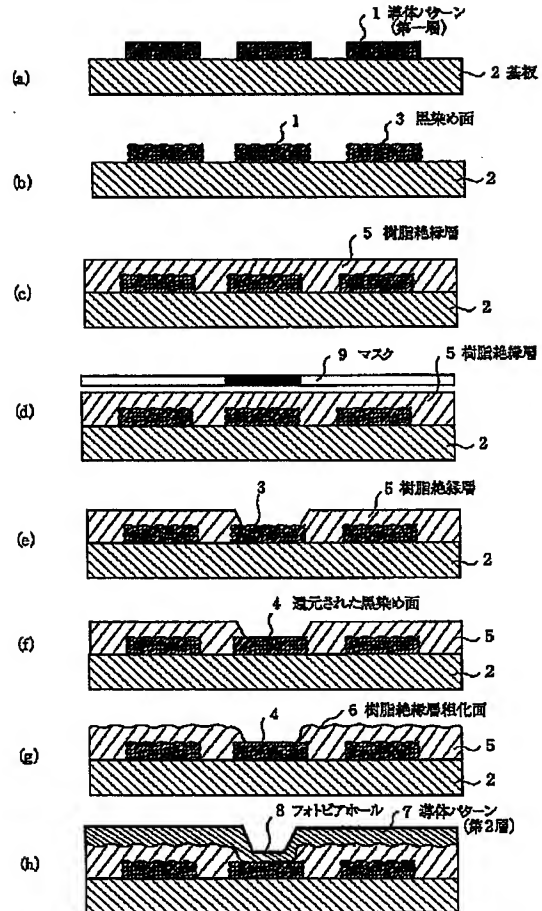
【符号の説明】

- |   |             |
|---|-------------|
| 1 | 導体パターン(第1層) |
| 2 | 基板          |
| 3 | 黒染の面        |
| 4 | 還元された黒染の面   |
| 5 | 樹脂絶縁層       |
| 6 | 樹脂絶縁層粗化面    |
| 7 | 導体パターン(第2層) |
| 8 | フォトビアホール    |
| 9 | マスク         |

【図 1】



【図 2】



【図 3】

